

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-223942

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

G03F 7/00

(21)Application number : 10-026968

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 09.02.1998

(72)Inventor : MIZUKAMI JUNJI
OGITA NAOHIDE

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE FORMED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing plate superior in contrast and sufficient in the film endurance of image line parts by using a new positive photosensitive composition.

SOLUTION: This positive photosensitive composition contains a constituent to be allowed to cause difference in solubility in an alkaline developing solution between exposed parts and unexposed parts mainly due to changes except chemical changes, and constituents causing such differences are embodied by (a) a substance convertible by light and heat and (b) an alkali-soluble resin, and the photosensitive film formed by using this composition needs to have a contact angle to water $\geq 75^\circ$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-223942

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.⁴

G 0 3 F 7/023
7/00

識別記号

5 1 1
5 0 3

F I

G 0 3 F 7/023
7/00

5 1 1
5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願平10-26968

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 水上 潤二

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 荻田 尚秀

茨城県鹿島郡波崎町砂山14番地 三菱化学

株式会社鹿島事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 コントラストに優れ、かつ画線部の残膜率が充分である新規なポジ型感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、(a) 光熱変換物質、及び(b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、該感光性組成物により形成した感光膜際の水との接触角が75度以上であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、

(a) 光熱変換物質、及び (b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、該感光性組成物により形成した感光膜際の水との接触角が75度以上であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

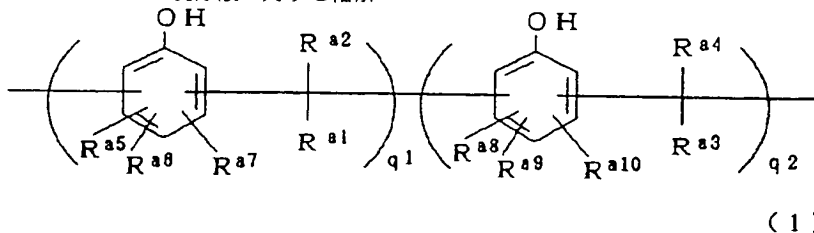
【請求項2】 露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性*

*性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、

(a) 光熱変換物質、及び (b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、(c) アルカリ現像液に不溶又は難溶性の樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項3】 成分(c)が、下記一般式(1)で示される樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性組成物。

【化1】

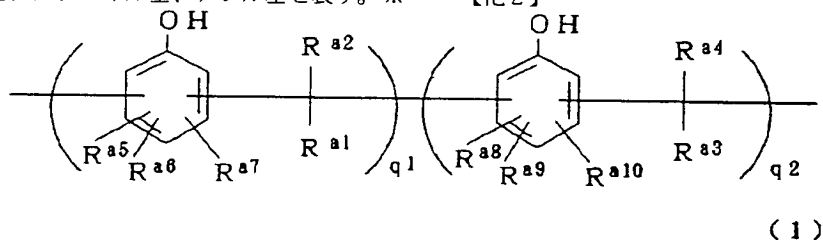


(R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}は、独立に水素原子、炭素数1～4の低級アルキル基又はアリール基を、R^{a5}、R^{a6}、R^{a7}、R^{a8}、R^{a9}、R^{a10}は独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数4～15のシクロアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルスルホニル基、アリールオキシ基、炭素数1～15のアルコキシカルボニル基、アラールキル基、アシル基を表す。※

20 ※但し、R^{a8}～R^{a10}の少なくとも一つが水酸基、ハロゲン原子及び、水素原子以外の基を示し、q¹、q²は任意の整数を表すがq²は0ではない。)

【請求項4】 成分(c)が下記一般式(1)で示される樹脂とo-キノンジアジド化合物類との縮合化合物であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化2】



(R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}は、独立に水素原子、炭素数1～4の低級アルキル基又はアリール基を、R^{a5}、R^{a6}、R^{a7}、R^{a8}、R^{a9}、R^{a10}は独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数4～15のシクロアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルスルホニル基、アリールオキシ基、炭素数1～15のアルコキシカルボニル基、アラールキル基、アシル基を表す。但し、R^{a8}～R^{a10}の少なくとも一つが水酸基、ハロゲン原子及び、水素原子以外の基を示し、q¹、q²は任意の整数を表すがq²は0ではない。)

【請求項5】 光熱変換物質が波長域650～1300nmの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素である

請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項6】 アルカリ可溶性樹脂が主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化し得るものである請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項7】 成分(b)がノボラック樹脂である請求項1～6のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項8】 400ルクスの光強度の白色蛍光灯下、10時間放置において、感光性層のアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないことを特徴とする請求項1～3及び5～7のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項9】 支持体上に、請求項1～8のいずれかに

記載のポジ型感光性組成物からなる層を形成してなる感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、650～1300 nmの波長域の光線に対する新規なポジ型感光性組成物及び感光性平版印刷版に関する。更に詳しくは、半導体レーザーやYAGレーザー等を用いた直接製版に好適なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光または感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーやYAGレーザーを用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光や版材コストの面から、その実現が強く望まれていた。

【0003】一方、従来より、レーザー感光または感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法ならびに平版を作成する方法などが知られている。

【0004】近年、化学増幅型のフォトリジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見されるようになった。例えば特開平6-43633号明細書には特定なスクアリウム色素に光酸発生剤およびバインダー等を組合せた感光材料が開示されている。また、更にこれに類する技法として赤外線吸収色素、潜伏性プレステッド酸、レゾール樹脂およびノボラック樹脂を含む感光層を半導体レーザー等により像状に露光し平版印刷版を作製する技術が提案されており（特開平7-20629号明細書）、更に、前記潜伏性プレステッド酸に代えs-トリアジン化合物を用いる技術も開示されている（特開平7-271029号明細書）。

【0005】また、特開平9-43847号明細書においては赤外線の照射により加熱して感光材の結晶性を变化させるレジスト材およびそれを利用したパターン形成方法が開示されている。しかしながら我々の検討によれば、これら従来の技術は実用上、その特性が必ずしも充分ではなかった。例えば、露光後、加熱処理を要するネガ型感光材の場合はその処理条件の振れに起因して得られる画像の品質安定性は必ずしも満足されなかった。一方、その様な露光後の加熱処理を要しないタイプのポジ型感光材の場合は露光部、未露光部におけるコントラストが不充分であり、その結果、非画像部が十分に除去されなかったり、画像部の残膜率が充分保持されなかった。これに対し、本出願人は、先に光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂という化学的变化を期待しえない極めて

単純な系でポジ画像を形成することができる感光性平版印刷版を提案した（特願平9-205789号）。

【0006】ところで平版印刷は水と油の混ざりあわない性質を利用した印刷方式であり、印刷版面は水を受容して油性インキを反撥する領域（非画像部）と水を反撥して油性インキを受容する領域（画像部）により構成される。印刷時には印刷版面にインキとともに水を供給すると、非画像部は保湿してインキを撥じき、画像部はインキのみが着肉するが、この2種の領域の水に対する親和性のコントラストが強いものほど良質の印刷物を作り易く、特に、供給する湿し水の量の振れの範囲がひろいと、印刷初期のインキ着肉性不良による損紙の量の低減等の印刷時の諸性能が向上する。

【0007】従来の汎用ポジ型感光性平版印刷版においては、このコントラストを増強するため、感光層に高級アルキル基を含有するノボラック樹脂類やピロガロールアセトン樹脂類を添加する方法が知られている（特開昭60-31138、特開昭61-243446号参照）。しかしながらそれら従来の汎用ポジ型感光性平版印刷版においては、感光層にo-キノンジアジド基を含有した化合物を含んだものであり、該化合物のジアゾ部分が光照射により分解して感光層の現像液に対する溶解性が増す、即ち、光化学的变化を伴う溶解促進効果を利用している。そのため、現像液に対する溶解性の極めて低い高級アルキル基を含有するノボラック樹脂類やピロガロールアセトン樹脂類を感光層に含有することによって画像の乱れをみせることがなく、感光層のインキ受容性の向上を達成している。これに対し、本願出願人が先に提案したポジ型感光性平版印刷版は、o-キノンジアジドの溶解促進効果を画像形成原理として用いず、光熱変換物質と、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化し得る高分子化合物を含有することを特徴としており、従来のo-キノンジアジド基含有化合物を含むポジ型感光性組成物とは全く異なる技術である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、本出願人が先に提案したポジ型感光性平版印刷版のインキ受容性の改良につき検討した結果、アルカリ現像液不溶性または難溶性である樹脂を添加した場合、全く予想外にも本来現像液に容易かつ迅速に溶解すべき部分が難溶性となることに起因する問題、すなわち、スカミングや地汚れ、過剰な現像条件を強いられることによる画像部画像形成性に乱れを生ずることなく、感光層のインキ受容性を増加させることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、コントラストに優れかつ画像部の残膜率が充分かつインキ着肉性が良好で印刷適性にすぐれた新規なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、(a) 光熱変換物質、及び(b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、該感光性組成物により形成した感光膜際の水との接触角が80度以上であることを特徴とするポジ型感光性組成物に存する。また、他の要旨は、露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、(a) 光熱変換物質、及び(b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、(C) アルカリ現像液に不溶又は難溶性の樹脂を含有するポジ型感光性組成物に存する。さらに他の要旨は、支持体上に上述の感光性組成物からなる層を有するポジ型感光性平版印刷版に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。従来より、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂及び感光性付与成分として α -キノンジアジド基含有化合物を含んだ系が知られている。この系では、 α -キノンジアジド基含有化合物が吸収可能な紫外光を照射することにより、ジアゾ部分が分解し最終的にカルボン酸が生成することによって、感光性組成物のアルカリ可溶性が増加し、即ち露光部分のみがアルカリ現像液に溶解することによって画像が形成するものと考えられている。従って、この系は感光性組成物中の成分が化学変化を伴うものである。

【0011】これに対し本発明は、本出願人が先に提案した光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂という化学変化を期待し得ない極めて単純な系で、ポジ画像を形成することができる感光性平版印刷版の改良に相当する。

【0012】尚、上記のポジ画像形成が主として化学変化以外の変化によっておこることは、例えば一旦光照射を行った本発明の感光性平版印刷版を50℃付近で24時間加温した場合、露光直後には増加した露光部のアルカリ可溶性が、しばしば露光前に近い状態へ戻るという可逆現象がみられることから推察できる。更に、用いている感光性組成物自体のガラス転移温度(又は軟化点)と該可逆現象の難易度との関係を調べた結果、前記転移温度が低い程、同可逆現象が起こり易い傾向が認められたことも前述の機構を裏付けるものである。

【0013】かかる感光性平版印刷版がこのようなポジ画像を形成する理由は必ずしも明らかではないが、光熱

変換物質によって吸収された光エネルギーが、熱に変換され、その熱を受けた部分のアルカリ可溶性樹脂がコンフォメーション変化等の何らかの化学変化以外の変化を起こし、その部分のアルカリ可溶性が高まることによって、アルカリ現像液により画像が形成されるものと考えられる。

【0014】更に、今般我々はこの種のポジ型感光性平版印刷版のインキ着肉性が、該感光性組成物により形成した感光膜際との接触角が75度以上であることにより改善されることを見出したものである。感光性組成物により形成した感光膜の水との接触角は、感光層の疎水性を示す指標であり、水と膜表面との接触角と膜の疎水性に関しては、接触角の大きさが大きくなるほど疎水性が高くなる関係にあり、即ち、接触角が大きくなるほどインキ受容性は高くなる。良好なインキ受容性を示すために好ましい接触角は75度以上であり、更に好ましくは85度以上である。上限は特に限定されないが通常110度以下である。この接触角は、膜を形成した感光層に蒸留水を滴下し、長時間放置すると角度を徐々に変化させる傾向にあるので、滴下後、30秒後の角度を接触角計(協和界面科学株式会社製C-A-D型接触角計)を用いて測定した。

【0015】本発明は、又、露光部と非露光部において、主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物であって、該溶解性に差異を生ぜしめる成分として、

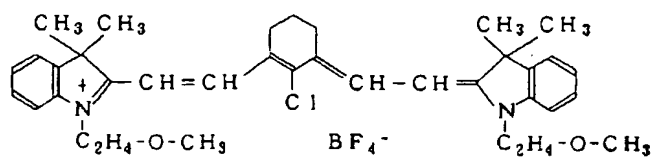
(a) 光熱変換物質、及び(b) アルカリ可溶性樹脂を含有し、かつ、(C) アルカリ現像液に不溶又は難溶の樹脂を含有するポジ型感光性組成物をも提供するもので、該組成物は、前述の水との接触角を達成する上で有利である。以下、本発明の組成物の成分について説明する。先ず、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第1成分である光熱変換物質は、光照射により熱を発生する物質であれば特に限定されないが、より具体的には、波長域650~1300nmの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素(a)(以下、光吸収色素と称す)であり、これを中心に以下に説明する。本発明に用いられる光吸収色素は、650~1300nmの波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外領域の光は、ほとんど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては、感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。これらの光吸収色素の具体例を第1表に示す。

【0016】

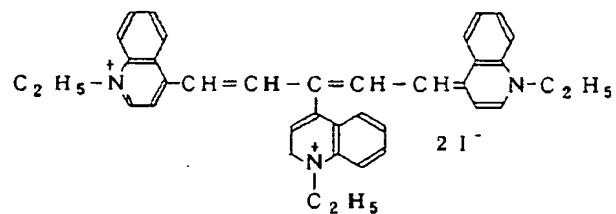
【表1】

第 1 表

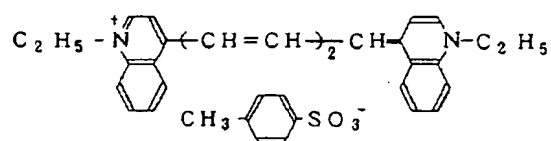
S-1



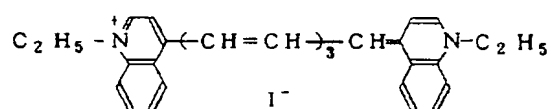
S-2



S-3

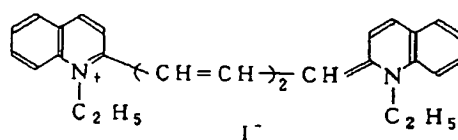
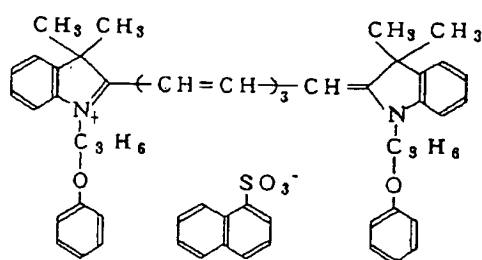
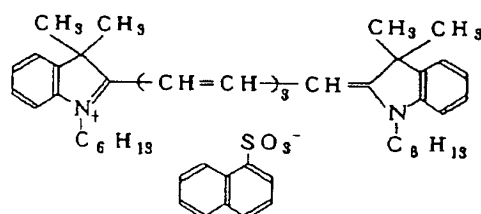
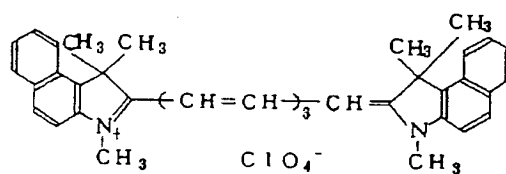


S-4



【表 2】

第 1 表 (つづき)

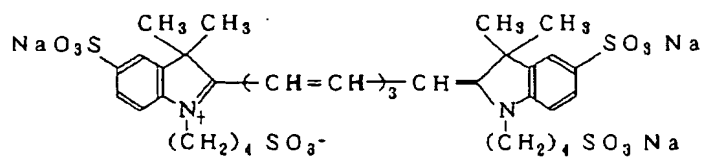
S-5S-6S-7S-8

【0018】

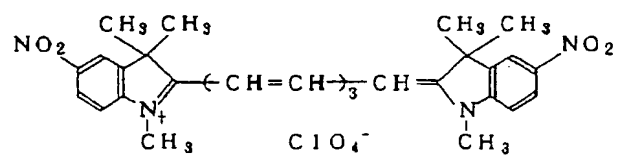
【表3】

第 1 表 (つづき)

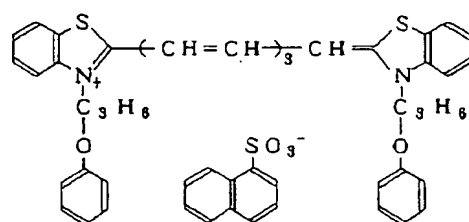
S-9



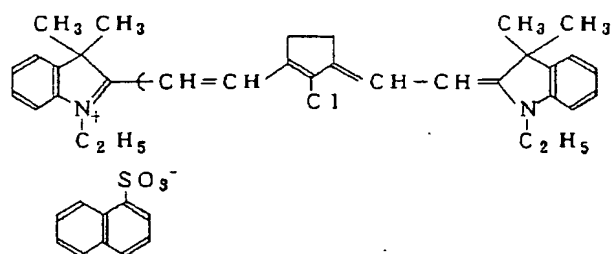
S-10



S-11



S-12



【0019】

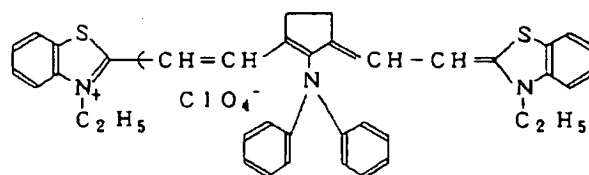
【表 4】

13

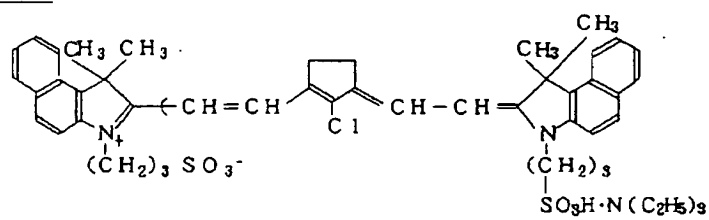
14

第 1 表 (つづき)

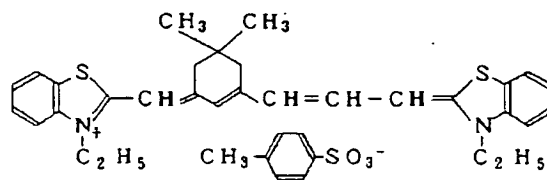
S-13



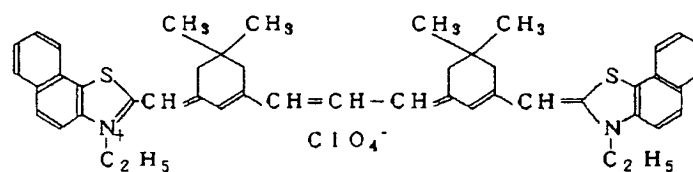
S-14



S-15



S-16

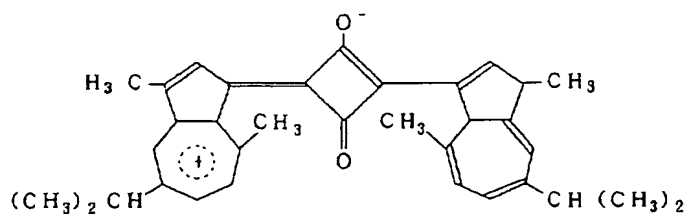


【0020】

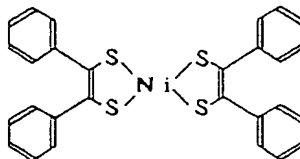
【表5】

第 1 表 (つづき)

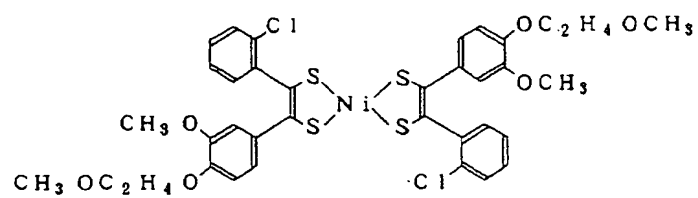
S-17



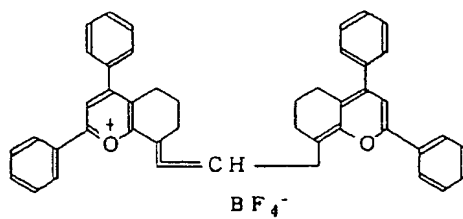
S-18



S-19



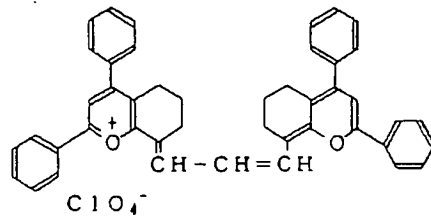
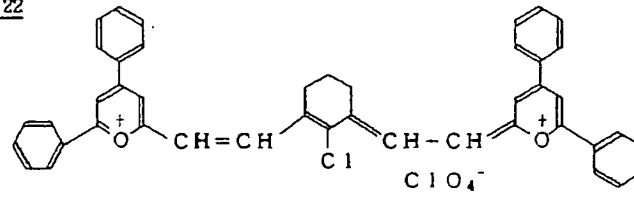
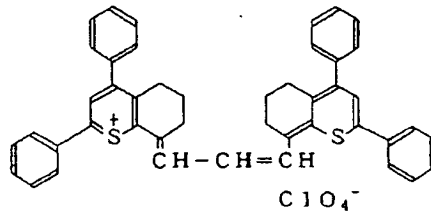
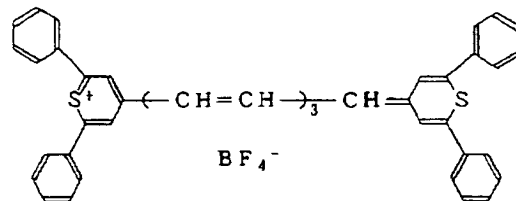
S-20



【0021】

【表6】

第 1 表 (つづき)

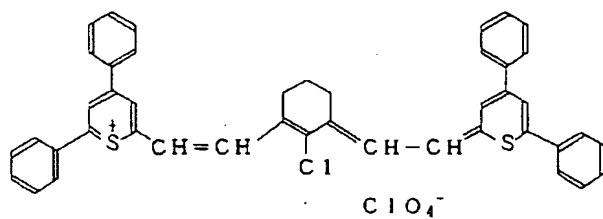
S-21S-22S-23S-24

【0022】

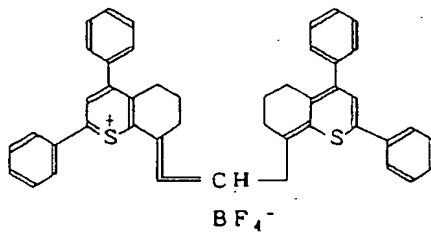
30 【表7】

第 1 表 (つづき)

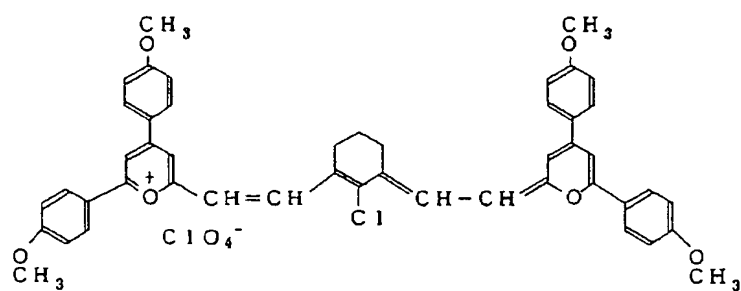
S-25



S-26



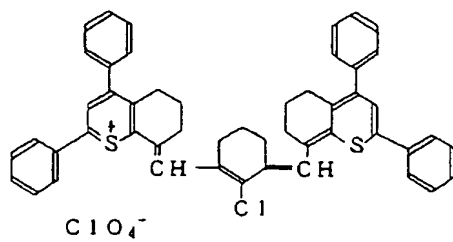
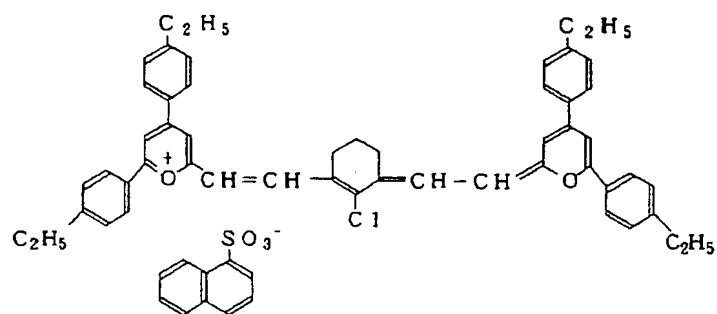
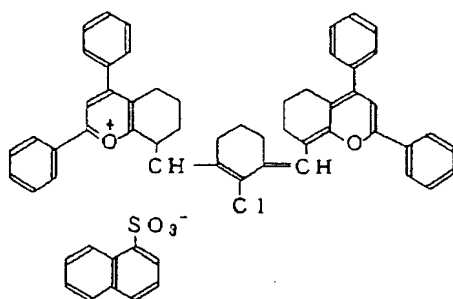
S-27



【0023】

【表8】

第 1 表 (つづき)

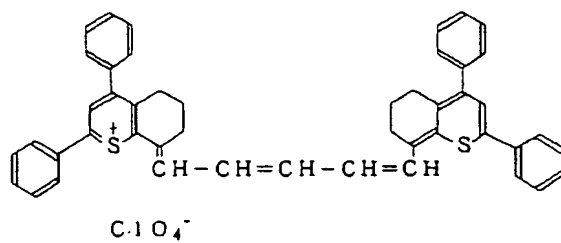
S-28S-29S-30

【0024】

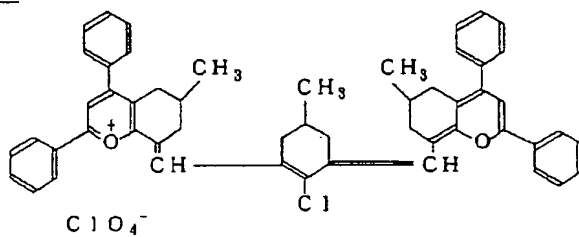
【表9】

第 1 表 (つづき)

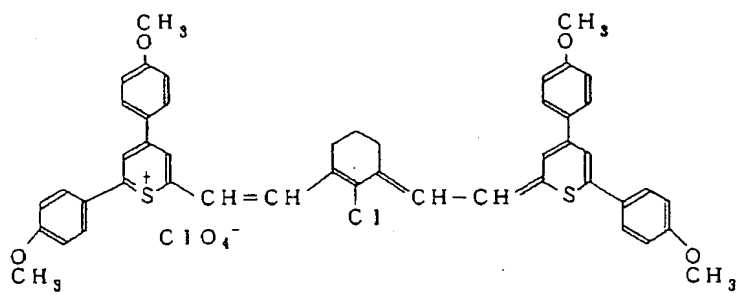
S-31



S-32



S-33

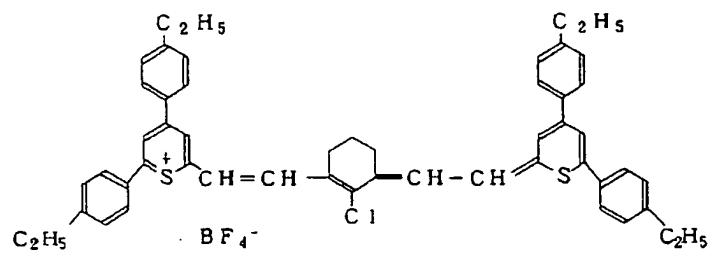


【0025】

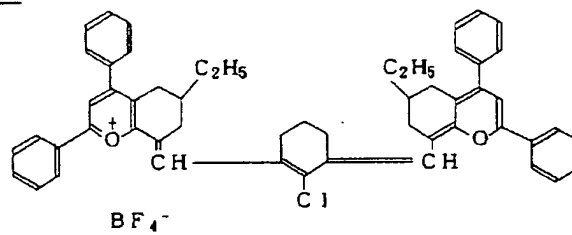
【表10】

第 1 表 (つづき)

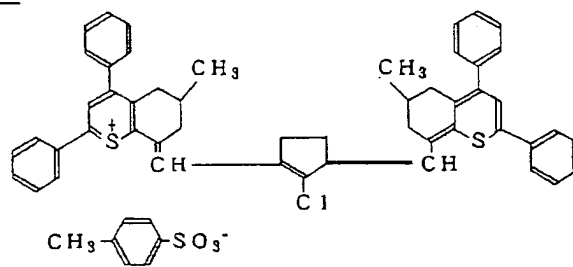
S-34



S-35



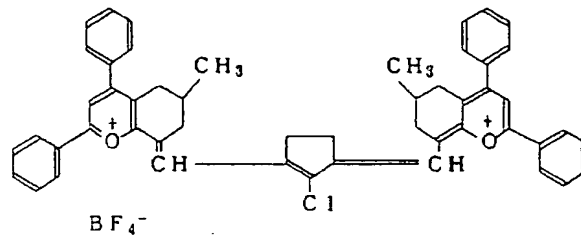
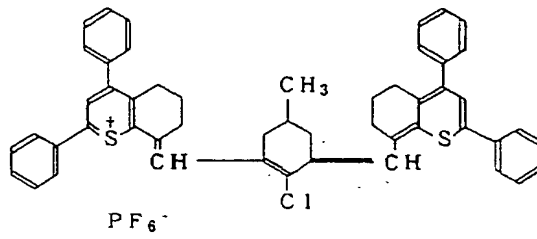
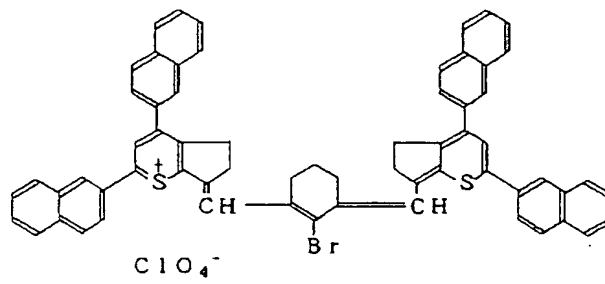
S-36



【0026】

30 【表 1 1】

第 1 表 (つづき)

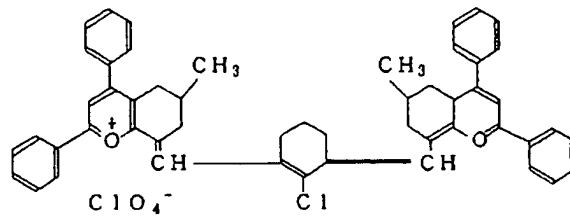
S-37S-38S-39

【0027】

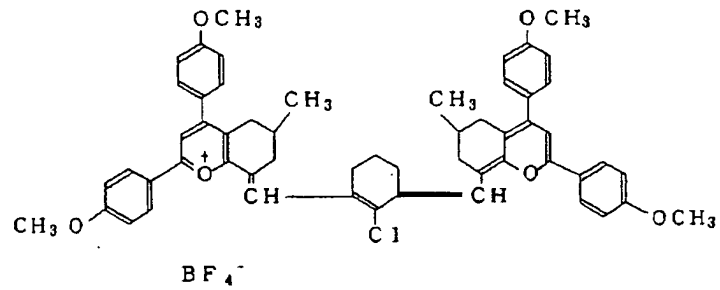
30 【表 1 2】

第 1 表 (つづき)

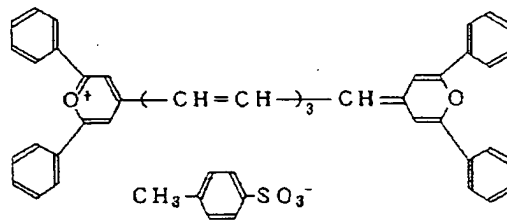
S-40



S-41



S-42

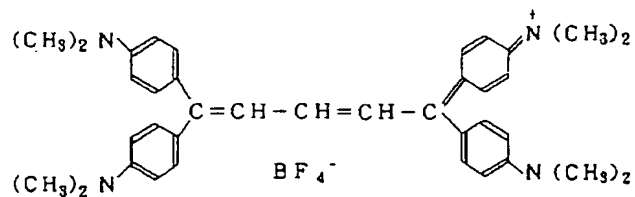


【0028】

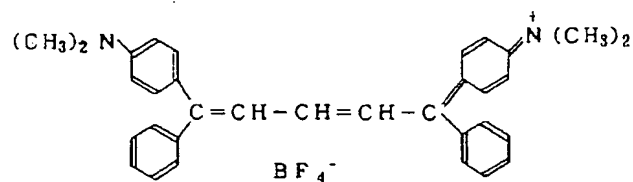
【表 13】

第 1 表 (つづき)

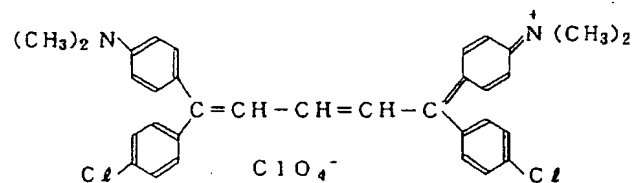
S-43



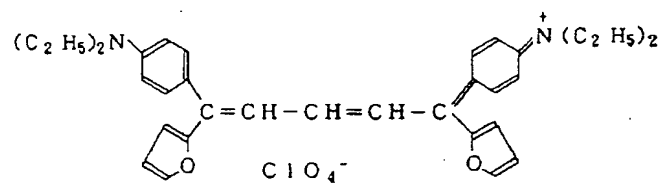
S-44



S-45



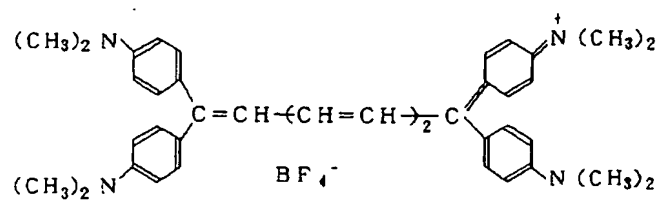
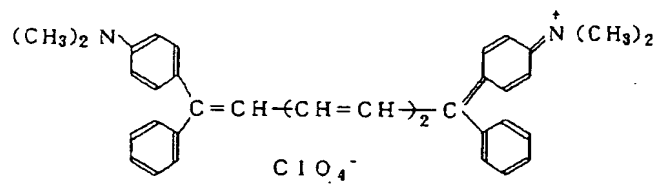
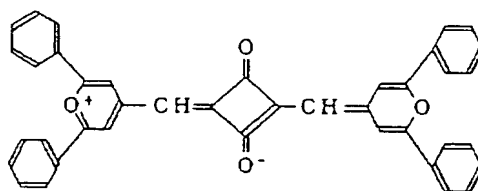
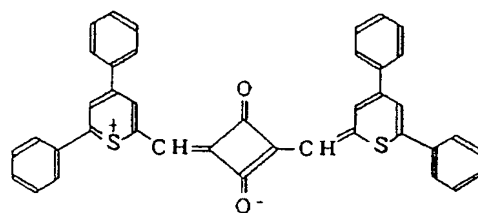
S-46



【0029】

【表 14】

第 1 表 (つづき)

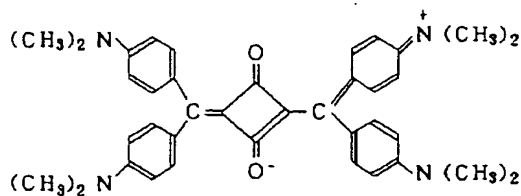
S-47S-48S-49S-50

【0030】

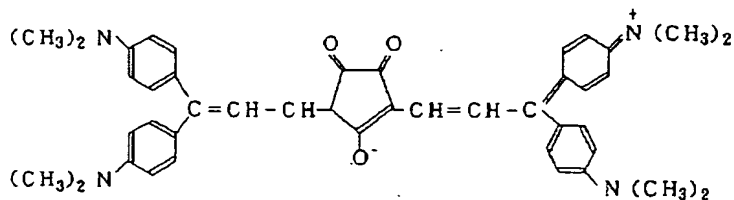
【表 15】

S-51

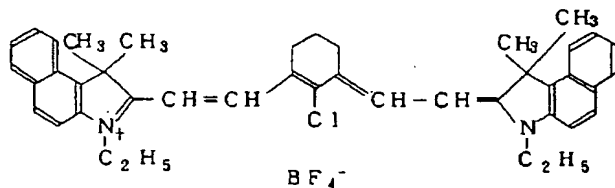
第 1 表 (つづき)



S-52



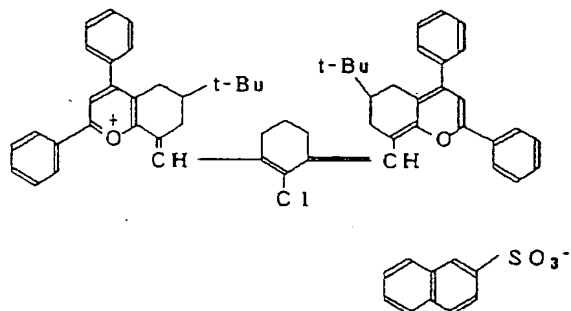
S-53



【表 16】

第 1 表 (つづき)

S-54



これらの色素は常法に従って合成し得る。

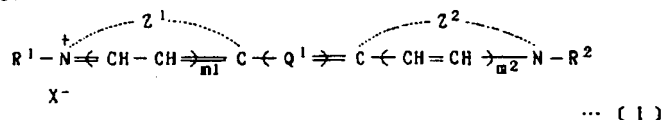
【I】で表されるシアニン色素または一般式【II】で表されるポリメチン色素であり、波長域800~1300 nmにおいては下記一般式【III】で表わされるピリリウム色素またはチオピリリウム色素である。

【0033】

【化3】

37

38

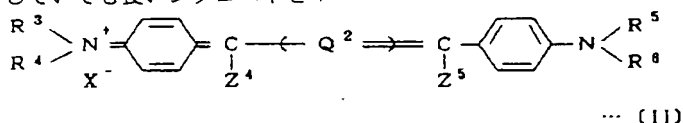


【0034】〔式中、 R^1 、 R^2 は置換基を有していても良い C_8 以下のアルキル基であり、該置換基は、フェニル基、フェノキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシ基であり； Q^1 は置換基を有していても良いヘプタメチン基であり、該置換基は、 C_8 以下のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基であるか、該ヘプタメチン基がその2つのメチン炭素上の置換基が相互に結合して形成された置換基を有していても良いシクロヘキセ*

*ン環またはシクロペンテン環を含むものであっても良く、該置換基は C_6 以下のアルキル基またはハロゲン原子であり； m^1 、 m^2 は各々が0または1であり； Z^1 、 Z^2 は含窒素複素環を形成するに必要な原子群であり； X^- は対アニオンを示す。〕

【0035】

【化4】

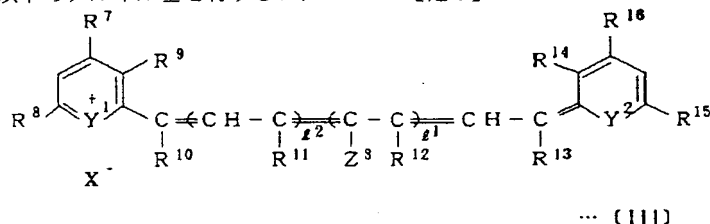


【0036】〔式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は C_8 以下のアルキル基であり； Z^4 、 Z^5 は置換基を有していても良いアリール基であり、該アリール基は、フェニル基、ナフチル基、フリル基またはチエニル基であり、該置換基は C_4 以下のアルキル基、 C_8 以下のアルキル基を有するジア※

※ルキルアミノ基、 C_8 以下のアルコキシ基およびハロゲン原子である。 Q^2 はトリメチン基またはペンタメチン基を示し； X^- は対アニオンを示す。〕

【0037】

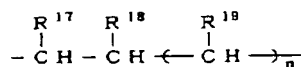
【化5】



【0038】〔式中、 Y^1 、 Y^2 は酸素原子または硫黄原子であり； R^7 、 R^8 、 R^{15} および R^{16} は置換基を有していても良いフェニル基またはナフチル基であり、該置換基は C_8 以下のアルキル基もしくは C_8 以下のアルコキシ基であり； l^1 と l^2 は各々独立に0または1を示し； $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$ は水素原子または C_8 以下のアルキル基を示すかあるいは各々独立に R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} または R^{13} と R^{14} とが相互に結合して

【0039】

【化6】



【0040】（但し $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{19}$ は水素原子または C_6 以下のアルキル基であり、 n は0または1を示す。）の連結基を形成しても良く； Z^3 はハロゲン原子または水素原子 X^- は対アニオンを示す。〕

以上の〔I〕、〔II〕および〔III〕式における対アニオン X^- を具体的に示すに、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 等の無機酸アニ

オン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリン-1-スルホン酸、酢酸の様な有機酸アニオンを挙げることができる。これらの光吸収色素の本発明のポジ型感光性組成物中における使用割合は、重量比で好ましくは0.1~30%、より好ましくは1~20%、更に好ましくは2~10%である。

【0041】次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第2成分であるアルカリ可溶性樹脂（以下、高分子または樹脂と称す）（b）について説明する。該アルカリ可溶性樹脂は、基本的には、上記（a）成分の光熱変換物質との組み合わせに於て、露光物と未露光部が主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性に差を生じうる高分子であり、当然該高分子自体が、主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物である場合を含む。このような高分子としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アクリル酸誘導体の共重合体等のアルカリ可溶性樹脂等が挙げられるが、これらのうちノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【0042】ノボラック樹脂としては、フェノール、*m*-クレゾール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノール-A、トリスフェノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0043】ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。ノボラック樹脂のゲルパーミューションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）測定によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、GPC測定による重量平均分子量をMwと略す）が好ましくは1,000~15,000、特に好ましくは1,500~10,000のものが用いられる。

【0044】ノボラック樹脂の芳香族炭化水素類としては、より好ましくは、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、及び3, 5-キシレノール、レゾルシンから選ばれた少なくとも1種のフェノール類をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれた少なくとも1種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【0045】中でも、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40~100：0~50：0~20：0~20：0~20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1~100：0~70：0~60のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒド類の中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。尚、後述する如く、本発明の感光性組成物は、更に溶解抑止剤を含んでも良く、その場合、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で70~100：0~30：0~20：0~20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10~100：0~60：0~40のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。

【0046】ポリビニルフェノール樹脂としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒ

ドロキシスチレン、2- (*o*-ヒドロキシフェニル) プロピレン、2- (*m*-ヒドロキシフェニル) プロピレン、2- (*p*-ヒドロキシフェニル) プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種以上の重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいはC₁~C₄のアルキル置換基等の置換基を有していてもよく、従ってポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲン又はC₁~C₄のアルキル置換基を有していても良いポリビニルフェノールが挙げられる。

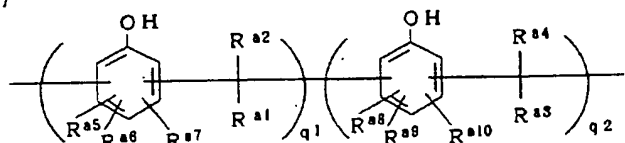
【0047】ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレン類を単独で又は2種以上をラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行なったものでもよい。又、*t*-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のOH基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂のMwは、好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,500~50,000のものが用いられる。

【0048】ポリビニルフェノール樹脂としては、より好ましくは、芳香環に炭素数C₁~C₄のアルキル置換基を有していてもよいポリビニルフェノールが挙げられ、未置換のポリビニルフェノールが特に好ましい。以上のノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂のMwが、上記範囲よりも小さいと十分な塗膜が得られず、この範囲よりも大きいと未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、画像が得られない傾向にある。

【0049】上述の樹脂のうち、特に、ノボラック樹脂が好ましい。本発明で用いられる前記の成分(a)及び成分(b)から成るポジ型感光性組成物中におけるこれら樹脂の使用割合は重量比で好ましくは70%~99.9%であり、より好ましくは80%~99%、特に好ましくは90~98%である。次に本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第3成分、即ち、(C)アルカリ現像液に不溶又は難溶性の樹脂について説明する。アルカリ性現像液に不溶又は難溶性の樹脂とは、1リットルの1規定KOH水溶液に溶解する量が1gに満たないものをいい、かかる性質を満たす限り、水との親和性が低いため、感光層のインキ受容性向上に効果がある。しかしながら、画線部の残膜率、インキ着肉性、画像の乱れがなく良好な画像形成能を有することから、一般式(1)で示される樹脂、又はその樹脂と*o*-キノンジアジド化合物類の縮合物が好ましい。

【0050】

【化7】



(1)

【0051】(R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}は、独立に水素原子、炭素数1～4の低級アルキル基又はアリール基を、R^{a5}、R^{a6}、R^{a7}、R^{a8}、R^{a9}、R^{a10}は独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数4～15のシクロアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルスルホニル基、アリールオキシ基、炭素数1～15のアルコキシカルボニル基、アラルキル基、アシル基を表す。但し、R^{a8}～R^{a10}の少なくとも一つが水酸基、ハロゲン原子及び、水素原子以外の基を示し、q¹、q²は任意の整数を表すがq²は0ではない。) R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}は、好ましくは独立に水素原子、炭素数1～2の低級アルキル基、アリール基でありさらに好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0052】R^{a5}、R^{a6}、R^{a7}、R^{a8}、R^{a9}、R^{a10}は好ましくは独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルスルホニル基、アリールオキシ基、炭素数1～15のアルコキシカルボニル基、アシル基を表し、R^{a8}～R^{a10}の少なくとも一つが水酸基、ハロゲン原子、水素原子以外の基を示す。さらに好ましくは水素原子又は炭素数1～15のアルキル基を表し、R^{a8}～R^{a10}の少なくとも一つが、炭素数1～15のアルキル基を表す。アルキル基は、より好ましくは炭素数3～15のアルキル基である。

q¹、q²は任意の整数を表すがq²は0ではない。

【0053】更に、一般式(1)の化合物をo-キノンジアジド化合物類と縮合した化合物、例えばo-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物も有効である。一般式(1)で表される樹脂の分子量については特に制約はないが、通常は重量平均分子量200～15000の範囲であり、好ましくは、重量平均分子量200～10000、さらに好ましくは、200～4000の範囲のものである。前記(c)のアルカリ現像液に不溶又は難溶性の樹脂は、前記(b)のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、0重量部より多く20部以下、好ましくは0.1重量部以上10重量部以下さらに好ましくは0.1重量部以上5重量部以下である。過剰に使用すると印刷時に地汚れが生じやすくなる怖れがある。

【0054】尚、上記一般式(1)の樹脂をo-キノンジアジド化合物と縮合した化合物を用いた場合、白色灯下の環境下での長時間作業において感光するおそれがあり、黄色灯下で作業を行うことが好ましい。従って、より好ましい本発明の組成物は、白色灯下の環境下での長

時間の作業が可能となる点に於て、o-キノンジアジド化合物類の如き、UV光に感受性を有する成分を有さず感光性組成物がUV光により感光せず、UV光照射により露光部が実質的にアルカリ可溶性とならない性質を有するのが有利である。さらに具体的には、白色蛍光灯(三菱電機社製36W白灯蛍光灯ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36)下、400ルクスの光強度の光照射下において10時間放置しても、ポジ型感光性組成物(ポジ感光体の感光性層)の溶解性が変化しないのが好ましい。

【0055】本発明のポジ型感光性平版には、更に、有機酸化合物が用いてもよい。これはその感光層中の成分として配合するか、かつ/または、その感光層を担持する支持体表面の処理剤もしくは下引き剤の成分として使用される。有機酸化合物としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基から選ばれる基を有する化合物およびリン酸モノまたはジエステル化合物等の有機酸およびこれらの塩が挙げられる。具体的には、例えば特願平9-86660号に記載のものが挙げられる。

【0056】又、本発明のポジ型感光性組成物には、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、前記アルカリ可溶性樹脂(b)と水素結合を形成して該樹脂の溶解性を低下させる機能、具体的には、組成物のアルカリ現像液に対する溶解速度を80%以下に、好ましくは50%以下に、特に好ましくは30%以下に抑制する機能、を有し、かつ、近赤外線領域の光を殆ど吸収せず、近赤外線領域の光で分解されない溶解抑制剤(d)成分が含有されているのが好ましい。

【0057】その(d)成分の溶解抑制剤としては、常温常圧で固体であるか、常圧で沸点180℃以上の液体であるものが好ましく、代表的なものとして、例えば、本願出願人による特願平9-205789号明細書に詳細に記載されているスルホン酸エステル類、燐酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類、芳香族ジスルホン類、カルボン酸無水物類、芳香族ケトン類、芳香族アルデヒド類、芳香族アミン類、芳香族エーテル類等、同じく例えば特願平9-291880号明細書に詳細に記載されている、ラクトン骨格、N、N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格、特願平9-301915号明細書に詳細に記載されている、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、スルホラクトン骨格等を有する色素等が挙げられる。所望により用いられるこれら溶解

抑止剤(d)は前述の成分(a)、成分(b)の合計重量に対し、好ましくは50重量%以下、より好ましくは1~40重量%、付加的に添加しても良い。

【0058】本発明に使用する感光性組成物は、通常、上記各成分を適当な溶媒に溶解して用いられる。溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらにはこれらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して通常重量比として1~20倍程度の範囲である。

【0059】なお、本発明の感光性組成物は、その性能を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば染料、顔料、塗布性改良剤、現像改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等を含むことも可能である。本発明に使用する感光性組成物を支持体表面に設ける際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることが可能である。その乾燥温度または加熱温度としては、例えば20~170℃、好ましくは30~150℃が採用される。

【0060】本発明に使用する感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等のシート等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、塩酸または硝酸溶液中での電解エッチングまたはブラシ研磨によ

る砂目立て処理、硫酸溶媒中での陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【0061】支持体表面の粗面度に関しては、一般的に、表面粗さRaの値で示される。これは表面粗度計を用いて測定することができる。本発明において用いられる支持体としてはその平均粗さRaとして0.3~1.0μmのアルミニウム板が好ましく、更に、0.4~0.8μmのものがより好ましい。本支持体は必要に応じて、更に有機酸化合物による表面処理を施して用いることができる。

【0062】本発明の感光性平版印刷版を画像露光する光源としては光熱変換物質が所期の目的を達成しうるのであれば良いが650~1300nmの近赤外レーザー等の光線を発生する光源が好ましく、例えばルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、LED、その他の固体レーザー等を挙げることが出来、特に小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらのレーザー光源により、通常、走査露光後、現像液にて現像し画像を有する平版印刷版を得ることができる。

【0063】また、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線(ビーム)として感光材表面を走査するが、それに感応する本発明のポジ型平版印刷版の感度特性(mJ/cm^2)は感光材表面で受光するレーザービームの光強度($\text{mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$)に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度($\text{mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$)は、版面上でのレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量(mJ/s)を光パワーメーターにより測定し、また感光材表面におけるビーム径(照射面積; cm^2)を測定し、単位時間当たりのエネルギー量を照射面積で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザービーム強度の $1/e^2$ 強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光材を感光させて測定することもできる。

【0064】本発明に用いられる光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが更に好ましい。光強度が上記の範囲であれば、本発明のポジ型平版印刷版の感度特性が向上し、走査露光時間が短くすることができ実用的に大きな利点が得られる。

【0065】本発明の感光性平版印刷版の現像に用いる現像液としては特にアルカリ水溶液を主体とするアルカリ現像液が好ましい。上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカ

リ金属塩の濃度は0.1～20重量%が好ましい。又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0066】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度28℃、電流密度60A/dm²、処理時間40秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで4重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、12秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3.5A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。この板の平均粗さRaの値は0.60μmであった。このRa値は表面粗*

（感光液）

高分子化合物：ノボラック樹脂PR-4（住友デュレス社製）	100部
光吸収色素：前記S-1	4部
色材：クリスタルバイオレットラクトン	10部
インキ受容性向上材：レヂトップPS4900	1.4部
溶媒：シクロヘキサノン	1126.37部

【0069】次に、上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、Trendsetter（Creo社製）にて走査露光を行った。ついでアルカリ性現像液D P-4（富士写真フィルム社製）を8倍希釈して28℃で現像を行った。現像時間は、140mJ/cm²相当の露光量の部分が十分なポジ画像を形成する時点までと※

$$\text{残膜率 (\%)} = \frac{(\text{現像後の画線部の反射濃度}) - (\text{アルミニウム板の反射濃度})}{(\text{現像前の画線部の反射濃度}) - (\text{アルミニウム板の反射濃度})} \times 100$$

【0071】また、インキ着肉性を現像インキPI-2（富士写真フィルム社製）を用いてインキ盛りし、目視で着肉性を評価し、下記基準で示した。

- ：感光層の地下自身の色がほとんど見えない
- △：感光層の地下自身の色が若干見える
- ×：感光層の地下自身の色がほとんど見える

【0072】実施例2-6及び比較例1

*度計SE-3DH（小坂研究所社製）を用い、スキャン長さ4mm、高域カットオフ無し、低域カットオフ0.8mmの条件下で測定した

【0067】〔インキ受容性向上剤〕実施例で使用したインキ受容性向上剤は、次のものである。

レヂトップPS4900：アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（オクチルフェノールとｔ-ブチルフェノールとホルムアルデヒドの共縮合物；重量平均分子量1500）群栄化学工業（株）製

レヂトップPS2851：アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（オクチルフェノールとホルムアルデヒドの共縮合物；重量平均分子量2500）群栄化学工業（株）製

化合物Q-1：ｔ-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のナフトキノンジアジド5-スルホン酸エステル（エステル化率50%）

【0068】実施例1

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作成したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、100℃2分間乾燥させた後、55℃で12時間加熱処理した。塗膜量は2.4g/m²であった。

※した。得られた画像試料の未露光部の残膜率はマクベス社製反射濃度計を用いて画線部の反射濃度を測定し、以下の方法で算出した。

【0070】

【数1】

インキ受容性向上材の種類及び使用量を表に示す通りとした以外は実施例1と同様にしてそれぞれの感光液を作成した。但し、固形分濃度が9.3%となるように溶媒量を調節した。

【0073】

【表17】

表

	インキ受容性 向上材	残膜率	水の接触角	インキ盛りで の着肉性	溶解性 *
実施例 1	PS 4 9 0 0 0. 7 部	> 9 5 %	8 7. 5	○	1 g / L 以下
実施例 2	PS 4 9 0 0 1. 4 部	> 9 5 %	9 9. 5	○	同上
実施例 3	PS 4 9 0 0 1 1 部	> 9 5 %	—	○	同上
実施例 4	PS 2 8 5 1 1. 4 部	> 9 5 %	9 1. 3	○	同上
実施例 5	Q - 1 1. 4 部	> 9 5 %	9 5. 3	○	同上
実施例 6	Q - 1 3. 3 部	> 9 5 %	9 6. 3	○	同上
比較例 1	なし	> 9 5 %	7 0. 6	△	—

* 溶解性はインキ受容性向上材の 1 規定 KOH 水溶液に対する溶解性である。

【0 0 7 4】

【発明の効果】本発明により、水との疎水性が高い感光層を形成しうるポジ型感光性組成物を提供することができる。即ち、本発明のポジ型感光性組成物は、画線部の残膜率が高く、しかも形成された感光層のインキ着肉性

が良好であるため印刷適性に優れたポジ型感光性平版印刷版を提供することができる。しかも、成分(c)として、o-キノンジアジド基を含まない樹脂を選択することにより、白色灯下での作業が可能となる利点を有する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)